

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268067

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C08G 18/67  
C08F290/00

(21)Application number : 2002-068347

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.2002

(72)Inventor : TANAKA RYUTARO  
KOYANAGI TAKAO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN, AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION USING THE SAME, AND ITS CURED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition which has excellent photosensitivity and gives cured products having excellent flexibility, gold-plating resistance, adhesiveness, pencil hardness, solvent resistance, acid resistance, heat resistance, and the like.

SOLUTION: This polyurethane compound (E) is characterized by being obtained by the reaction of the following compounds (A), (B), (C), and (D). The photosensitive resin composition comprises the polyurethane compound (E), a photopolymerization initiator (F), and a cross-linking agent (G). The compound (A): an epoxy carboxylate compound obtained by reacting an epoxy compound having two epoxy groups in the molecule with a monocarboxylic acid compound having an ethylenically unsaturated group in the molecule. The compound (B): a diisocyanate compound. The compound (C): a diol compound having a carboxy group. (D): an epoxy compound having an ethylenically unsaturated group in the molecule.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-268067  
(P2003-268067A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4 J 0 2 7
C 0 8 F 290/00		C 0 8 F 290/00	4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-68347 (P2002-68347)

(22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 田中 竜太郎

埼玉県さいたま市北袋町2-336

(72) 発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

Fターム (参考) 4J027 AG07 AG23 AG24 AG33 BA07

BA08 BA19 BA20 BA24 BA25

BA27 CB10 CD10

4J034 BA08 CA04 CA21 DK02 DK09

FA02 HA01 HA07 HC03 HC12

HC13 HC61 HC71 RA19

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂、及びそれを用いた感光性樹脂組成物、並びにその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、耐金メッキ性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記に示される化合物 (A)、化合物

(B)、化合物 (C)、及び化合物 (D) を反応させて得られることを特徴とするポリウレタン化合物 (E) 及び該ポリウレタン化合物 (E)、光重合開始剤 (F) 及び架橋剤 (G) を含有する感光性樹脂組成物。

化合物 (A) : 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物 (B) : ジイソシアネート化合物

化合物 (C) : カルボキシル基を有するジオール化合物

化合物 (D) : 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、及び化合物(D)を反応させて得られることを特徴とするポリウレタン化合物(E)。化合物(A):分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B):ジイソシアネート化合物

化合物(C):カルボキシル基を有するジオール化合物

化合物(D):分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

【請求項2】エポキシ化合物(a)のエポキシ当量が、100~900g/当量である請求項1記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項3】エポキシ化合物(a)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物及びビキシルノール型エポキシ化合物の中から選択された1種以上のエポキシ化合物である請求項1または請求項2記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項4】モノカルボン酸化合物(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸とε-カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸の中から選択された1種以上のモノカルボン酸である請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項5】化合物(B)が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリシンジイソシアネートの中から選択された1種以上の化合物である請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項6】化合物(C)の水酸基がアルコール性水酸基である請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項7】化合物(D)が、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル桂皮酸、及び分子中に2個のエポキシ基を持ったエポキシ化合物のモノアクリル酸化合物の中から選択された1種以上のエポキシ化合物である請

求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項8】アルカリ水溶液に可溶である請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項9】固形分酸価が、30~150mg・KOH/gである請求項8記載のポリウレタン化合物(E)。

【請求項10】請求項8または請求項9記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(E)を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項11】光重合開始剤(F)、架橋剤(G)及び任意成分として硬化成分(H)を含有する請求項10記載の感光性樹脂組成物。

【請求項12】請求項10または請求項11記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

【請求項13】請求項12記載の硬化物の層を有する基材。

【請求項14】請求項13記載の基材を有する物品。

【請求項15】分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)、ジイソシアネート化合物(B)及びカルボキシル基を有するジオール化合物(C)とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を反応させることを特徴とするポリウレタン化合物(E)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリウレタン化合物(E)及びそれを用いた感光性樹脂組成物ならびにその硬化物に関し、更に詳しくは、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、電気絶縁性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭61-243869号公報には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示さ

れている。しかし、この組成物はリジットでありフレキシブル性を持たない。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】プリント配線板は携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーレジストへの要求も増々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら基板密着性、高絶縁性、無電解金メッキ性に耐えうる性能が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の主な目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、無電解金メッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前述の課題を解決するため、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

【0005】(1) 下記に示される化合物(A)、化合物(B)、化合物(C)、及び化合物(D)を反応させて得られることを特徴とするポリウレタン化合物

(E)、

化合物(A)：分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

化合物(B)：ジイソシアネート化合物

化合物(C)：カルボキシル基を有するジオール化合物

化合物(D)：分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

(2) エポキシ化合物(a)のエポキシ当量が、100～900g/当量である上記(1)記載のポリウレタン化合物(E)、(3) エポキシ化合物(a)が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ピフェノール型エポキシ化合物及びビキシレノール型エポキシ化合物の中から選択された1種以上のエポキシ化合物である上記(1)または(2)記載のポリウレタン化合物(E)、(4) モノカルボン酸化合物

(b)が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸とε-カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸の中から選択された1種以上のモノカルボン酸である上記(1)または(3)のいずれか一項に記載のポリウレタン化

物(E)、(5) ト化合物(B)が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート及びリシンジイソシアネートの中から選択された1種以上の化合物である上記(1)ないし(4)のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)、(6) ジオール化合物(C)の水酸基がアルコール性水酸基である上記(1)ないし

(5)のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物

(E)、(7) エポキシ化合物(D)が、グリシジル

((メタ)アクリレート、グリシジル桂皮酸、及び分子中に2個のエポキシ基を持ったエポキシ化合物のモノアクリル酸化物の中から選択された1種以上のエポキシ化合物である上記(1)ないし(7)のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)、(8) アルカリ水溶液に可溶である上記(1)ないし(7)のいずれか一項に記載のポリウレタン化合物(E)、(9) 固形分酸価が、30～150mg・KOH/gである上記(8)記載のポリウレタン化合物(E)、(10) 上記(8)または(9)記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(E)を含有する感光性樹脂組成物、(11) 光重合開始剤(F)、架橋剤(G)及び任意成分として硬化成分(H)を含有することを特徴とする上記(10)記載の感光性樹脂組成物、(12) 上記(10)または

(11)記載の感光性樹脂組成物の硬化物、(13) 上記(12)記載の硬化物の層を有する基材、(14) 上記(13)に記載の基材を有する物品(15) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物(A)、ジイソシアネート化合物(B)及びカルボキシル基を有するジオール化合物(C)とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を反応させることを特徴とするポリウレタン化合物(E)の製造方法を提供することにある。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。尚、以下において(メタ)アクリル酸はメタクリ酸またはアクリル酸を、また、(メタ)アクリレートはメタクリレートまたはアクリレートをそれぞれ意味する。本発明のポリウレタン化合物(E)は、下記の化合物

(A)、化合物(B)、化合物(C)、及び化合物

(D)を反応させて得られることを特徴とする。

【0007】本発明のポリウレタン化合物(E)を製造

するために用いる分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)は、エポキシ基を2個以上有する化合物である限り、その構造、分子量特に制限はないが、そのエポキシ当量が100~900g/当量であることが望ましい。エポキシ当量が100g/当量未満の場合、得られるポリウレタン化合物(E)の分子量が小さく成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合があり、またエポキシ当量が900g/当量を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0008】エポキシ化合物(a)の具体例としては、例えば、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、水素化2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール-F型エポキシ樹脂等のハロゲン化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0009】これらエポキシ化合物の市販品としては、例えばエピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミックR-140、エポミックR-301、エポミックR-304(いずれも三井化学製)、DDR-331、DDR-332、DDR-324(いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン840、エピクロン850(いずれも大日本インキ製) UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170(いずれも東都化成社製)、エピクロン830、エピクロン835(いずれも大日本

インキ製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂、HBPA-DGD(丸善石油化学製)、リカレジンHBD-100(新日本理化製)等の水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、DDR-513、DDR-514、DDR-542(いずれもダウ・ケミカル社製)等の臭素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、セロキサイド2021(ダイセル製)、リカレジンDMD-100(新日本理化製)、DX-216(ナガセ化成製)等の脂環式エポキシ樹脂、DD-503(旭電化製)、リカレジンW-100(新日本理化製)、DX-212、DX-214、DX-850(いずれもナガセ化成製)等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLDP-50、FLDP-60(いずれも東レチオコール製)等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX-4000(ジャパンエポキシレジン製)等のビフェノール型エポキシ化合物が挙げられる。

【0010】本発明のポリウレタン化合物(E)を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 $\alpha$ -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物が挙げられる。アクリル酸類としては、例えば(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸、 $\beta$ -フルフリルアクリル酸、飽和または不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル(メタ)アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられるが、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と $\epsilon$ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

【0011】本発明のポリウレタン化合物(E)を製造するために用いるジイソシアネート化合物(B)としては、分子中に2個のイソシアネート基を有するものであればすべて用いることができるが、柔軟性等に特に優れたフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたはリレンジイソシアネートが好ましい。

【0012】本発明のポリウレタン化合物(E)を製造するために用いるカルボキシル基を有するジオール化合物(C)としては、分子中にアルコール性水酸基またはフェノール性水酸基とカルボキシル基を同時に有するジ

オール化合物であれば全て用いることができるが、アルカリ水溶液現像性に優れたアルコール性水酸基を有する化合物が特に好ましく、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジオール化合物が特に好ましい化合物として挙げられる。

【0013】本発明のポリウレタン化合物(E)を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)としては、エチレン性不飽和基を有しているエポキシ化合物であれば全て用いることができるが、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル

桂皮酸、または分子中に2個のエポキシ基を持つエポキシ化合物のモノアクリル酸化物が好ましい。

【0014】本発明のポリウレタン化合物(E)の製造は、エポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)との反応(以下第一の反応という)によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物(A)、ジイソシアネート化合物(B)、及びカルボキシル基を有するジオール化合物(C)を反応させ(以下第二の反応という)、これに分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を反応させることで(以下第三の反応という)得ることができる。

【0015】第一の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有しない溶媒、具体的には例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には後述する架橋剤(G)等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

【0016】この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)を、エポキシ化合物(a)1当量に対し80~120当量%であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二の反応中にゲル化を引き起こす恐れや、最終的に得られるポリウレタン化合物(E)の熱安定性が低くなる恐れがある。

【0017】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物

に対して0.1~10重量%である。その際の反応温度は60~150℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

尚、反応の際ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン等の熱重合禁止剤を使用するのが好ましい。第一の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸価が1mg・KOH/g以下、好ましくは0.5mg・KOH/g以下となった時点

を終点とする。

【0018】第二の反応は、第一の反応終了後、反応液(溶媒を使用した場合は通常溶媒を除去することなくそのまま)にカルボキシル基を有するジオール化合物

(C)を加え、ジイソシアネート化合物(B)を徐々に加え、これを分散媒、または溶媒として反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40~120℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。尚、この際上述したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。第二の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける2250cm<sup>-1</sup>付近の吸収がなくなる時点

を終点とする。

【0019】第三の反応は、第二の反応終了後、反応液(溶媒を使用した場合は通常溶媒を除去することなくそのまま)に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を加え分散液、または溶液として前述のカルボキシル基を有するジオール化合物(C)とのエポキシアクリレート化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40~120℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。尚、この際上述したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

【0020】反応時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して0.1~10重量%である。その際の反応温度は60~150℃であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。使用する触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニ

10

20

30

40

50

ウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタノ酸クロム、オクタノ酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0021】各成分の仕込み量は、第二の反応における化合物(A)の仕込み当量をx当量、化合物(B)の仕込み当量をy当量、化合物(C)の仕込み当量をz当量とした時、当量比が $5 \geq (x+z)/y \geq 1$ の範囲にあることが好ましい。 $(x+z)/y$ の値が、1未満の場合、本発明のポリウレタン化合物(E)の末端にイソシアネート基が残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、ポリウレタン化合物(E)の分子量が低くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。

【0022】こうして得られた本発明のポリウレタン化合物(E)は、溶媒を使用した場合、これを適当な方法で除去することにより、単離することができるが、感光性樹脂組成物として使用する場合、溶剤を除去しなくても使用できる場合が多い。本発明のポリウレタン化合物(E)は、通常アルカリ水溶液に可溶であるが、上述した溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等に使用した場合、溶剤で現像することも可能である。また、ポリウレタン化合物(E)の固形分酸価が $30 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 未満の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不十分であり、パターンニングを行った場合、残渣として残る恐れや最悪の場合パターンニングができなくなる恐れがある。また、固形分酸価が $150 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、光硬化したパターンが剥離する等の恐れがあり好ましくない。

【0023】本発明の感光性樹脂組成物は、本発明のポリウレタン化合物(E)及び光重合開始剤(F)、架橋剤(G)、任意成分として硬化成分(H)を含有することを特徴とする。本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前述のポリウレタン化合物(E)の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15~70重量%、好ましくは、20~60重量%である。本発明の感光性樹脂組成物において、固形分以外の成分は、ポリウレタン化合物(E)を調製する際に使用した溶剤(樹脂組成物の粘度を調整するため同様の溶剤を添加してもよい)である。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(F)の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1

ーヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1~30重量%、好ましくは、2~25重量%である。

【0025】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。これらの促進剤は、光重合開始剤(F)に対して、100重量%以下となる量を必要に応じて添加する。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤(G)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセニルポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メ

タ) アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2~40重量%、好ましくは、5~30重量%である。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物に使用する任意成分としての硬化成分(H)は、エポキシ化合物、オキサジン化合物等が挙げられる。硬化成分(H)は、光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応し、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得ようとする場合に特に好ましく用いられる。

【0028】硬化成分(H)としてのエポキシ化合物の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0029】フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D.D.N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(油化シェルエポキシ(株)製)、RD-306(日本化薬(株)製)等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、DOCN-102S、DOCN-103S、DOCN-104S(日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、DSCN-195(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0030】トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばDPPN-503、DPPN-502H、DPPN-501H(日本化薬(株)製)、TACTIX-742(ダウ・ケミカル社製)、エピコートD1032H60(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンDXA-7200(大日本インキ化学工業(株)製)、TACTIX-556(ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

【0031】ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001(油化シェルエポキシ製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、D.D.R-331(ダウ・ケミカル社製)、YD-8125(東都化成社製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170(東都化成社製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0032】ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000P、NC-3000S(日本化薬(株)製)等のビフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000(油化シェルエポキシ(株)製)のビキシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-880(大日本インキ化学工業(株)製)、エピコートD157S75(油化シェルエポキシ(株)製)等が挙げられる。

【0033】ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばNC-7000(日本化薬社製)、DXA-4750(大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えばDHPD-3150(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えばTDPI C、TDPI C-L、TDPI C-H、TDPI C-S(いずれも日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0034】硬化成分(H)としてのオキサジン化合物の具体例としては例えば、B-m型ベンゾオキサジン、P-a型ベンゾオキサジン、B-a型ベンゾオキサジン(いずれも四国化成工業(株)製)が挙げられる。

【0035】硬化成分(H)の添加割合としては、本発明のポリウレタン化合物の固形分酸価と使用量から計算された当量の200%以下の量が好ましい。この量が200%を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下する恐れがあり好ましくない。尚、硬化成分(H)がエポキシ樹脂の場合、メラミン、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のエポキシ硬化促進剤を併用することもできるが、下記するように(E)成分と(H)成分は2液に分けて使用するのが好ましい。

【0036】さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色

剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノ、ハイドロキノモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0037】なお、前述の硬化成分(H)は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、(E)成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分(H)を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0038】本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。

【0039】本発明の感光性樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0040】本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー(エキシマーレーザー等)等の紫外線発生装置を用いばよい。

【0041】本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品の基材として利用される。これらの基材を使用した本発明の物品としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は0.5~160 $\mu$ m程度で、1~100 $\mu$ m程度が好ましい。

【0042】本発明の感光性樹脂組成物を使用したプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5~160 $\mu$ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常50~110℃、好ましくは60~100℃の温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10~2000mJ/cm<sup>2</sup>程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線

を照射し、次いで通常100~200℃、好ましくは140~180℃の温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0043】上記、現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0045】実施例1

攪拌装置、還流管をつけた2Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製 RE-310S(2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量:184.0g/当量)を368.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:72.06)を141.24g、熱重合禁止剤としてハイドロキノモノメチルエーテルを1.02g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを1.53g仕込み、98℃の温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:509.24)を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを684.17g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを0.977g、カルボキシル基を有するジオール化合物(C)としてジメチロールプロピオン酸を303.74g加え、45℃に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:210.27)457.61gを反応温度が50℃を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80℃に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm<sup>-1</sup>付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)として、グリンジルメタクリレート(分子量:142.15)53.53g、カルビトールアセテート28.82g、熱重合禁止剤として2-メチルハイドロキノンを1.02g、反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを5.09g添加した。添加後、温度を95℃に昇温し、6時間反応させ、本発明のポリウレタン化合物(E)65重量%を含む樹脂溶液を

得た(この溶液をE-1とする)。酸価を測定したところ、 $51.56 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  (固形分酸価:  $79.32 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ ) であった。

#### 【0046】実施例2

攪拌装置、還流管をつけた2 Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製 RE-310S (2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:  $184.0 \text{ g} / \text{当量}$ ) を  $368.0 \text{ g}$ 、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてメタクリル酸(分子量:  $86.09$ ) を  $168.74 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを  $1.07 \text{ g}$  及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン  $1.61 \text{ g}$  仕込み、 $98^\circ\text{C}$  の温度で反応液の酸価が  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A) (理論分子量:  $536.74$ ) を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてカルビトールアセテートを  $738.15 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン  $1.05 \text{ g}$ 、カルボキシ基を有するジオール化合物(C)としてジメチロールプロピオン酸(分子量:  $134.1$ ) を  $393.24 \text{ g}$  加え、 $45^\circ\text{C}$  に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:  $168.20$ )  $440.87 \text{ g}$  を反応温度が  $50^\circ\text{C}$  を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を  $80^\circ\text{C}$  に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 $2250 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)として、グリシジルメタクリレート(分子量:  $142.15$ )  $115.51 \text{ g}$ 、カルビトールアセテート  $62.20 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン  $1.14 \text{ g}$ 、反応触媒としてトリフェニルフォスフィン  $5.72 \text{ g}$  添加した。添加後、温度を  $95^\circ\text{C}$  に昇温し、6時間反応させ、本発明のポリウレタン化合物(E)  $65$  重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-2とする)。酸価を測定したところ、 $52.00 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  (固形分酸価:  $80.00 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ ) であった。

#### 【0047】実施例3

攪拌装置、還流管をつけた2 Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、ジャパンエポキシレジン製 YX-8000 (2官能水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:  $202.06 \text{ g} / \text{当量}$ ) を  $404.1 \text{ g}$ 、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてアクリル酸(分子量:  $72.06$ ) を  $144.1 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル  $1.10 \text{ g}$  及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィン  $1.61 \text{ g}$  仕込み、 $98^\circ\text{C}$  の温度で反応液の酸価が  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  以下になるまで反

応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A) (理論分子量:  $548.2$ ) を得た。次いでこの反応液に反応用溶媒としてメチルエチルケトン  $754.76 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル  $4.31 \text{ g}$ 、カルボキシ基を有するジオール化合物(C)としてジメチロールプロピオン酸(分子量:  $134.1$ ) を  $335.08 \text{ g}$  加え、 $45^\circ\text{C}$  に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてイソホロンジイソシアネート(分子量:  $222.3$ )  $518.42 \text{ g}$  を反応温度が  $50^\circ\text{C}$  を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を  $80^\circ\text{C}$  に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、 $2250 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収がなくなるまで6時間反応させた。この溶液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)として、グリシジルメタクリレート(分子量:  $142.15$ )  $59.06 \text{ g}$ 、メチルエチルケトン  $31.80 \text{ g}$ 、熱重合禁止剤として2-メチルヒドロキノン  $1.12 \text{ g}$ 、反応触媒としてトリフェニルフォスフィン  $5.62 \text{ g}$  添加した。添加後、温度を  $95^\circ\text{C}$  に昇温し、6時間反応させ、本発明のポリウレタン化合物(E)  $65$  重量%を含む樹脂溶液を得た(この溶液をE-3とする)。酸価を測定したところ、 $52.00 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  (固形分酸価:  $80.00 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ ) であった。

#### 【0048】実施例4、5

実施例1及び実施例2で得られた(E-1)及び(E-2)を使用し更に表1に示す成分を表1に示した配合割合(重量割合)で混合、3本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により、乾燥膜厚が  $15 \sim 25 \mu\text{m}$  の厚さになるようにプリント基板に塗布し塗膜を  $80^\circ\text{C}$  の熱風乾燥器で30分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置((株)オーク製作所、型式HMW-680GW)を用い回路パターンを描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1重量%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を  $150^\circ\text{C}$  の熱風乾燥器で60分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後述のとおり各種試験を行った。それらの結果を表2に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

【0049】(タック性) 基板に塗布した乾燥後の膜に脱脂綿をこすりつけ、膜のタック性を評価した。評価基準は以下のとおり。

○・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

【0050】(現像性) 下記の評価基準を使用した。

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

×・・・現像時、現像されない部分がある。

【0051】（解像性）乾燥後の塗膜に、 $50\mu\text{m}$ のネガパターンを密着させ積算光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

○・・・パターンエッジが直線で、解像されている。  
×・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0052】（光感度）乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段（コダック社製）を密着させ積算光量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

【0053】（表面光沢）乾燥後の塗膜に、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

○・・・曇りが全く見られない  
×・・・若干の曇りが見られる

【0054】（基板そり）下記の基準を使用した。

○・・・基板にそりは見られない  
△・・・ごくわずか基板がそっている  
×・・・基板のそりが見られる

【0055】（屈曲性）硬化膜を $180^\circ\text{C}$ に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

○・・・膜面に割れは見られない  
×・・・膜面が割れる

【0056】（密着性）JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごぼん目を100個作りセロテープ（R）によりピーリング試験を行った。ごぼん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

○・・・剥れの無いもの  
×・・・剥離するもの

【0057】（鉛筆硬度）JIS K5400に準じて評価を行った。

【0058】（耐溶剤性）試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの  
×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0059】（耐酸性）試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基\*

\* 準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0060】（耐熱性）試験片にロジン系ブラックスを塗布し $260^\circ\text{C}$ の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0061】（耐金メッキ性）試験基板を、 $30^\circ\text{C}$ の酸性脱脂液（日本マクダーミット製、MD t D x L-5 Bの20vol%水溶液）に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を $30^\circ\text{C}$ の触媒液（メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10vol%水溶液）に7分間浸漬し、水洗し、 $85^\circ\text{C}$ のニッケルメッキ液（メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6）に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を $95^\circ\text{C}$ の金メッキ液（メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6）に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に $60^\circ\text{C}$ の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

○：全く異常が無いもの。

×：若干剥れが観られたもの。

【0062】（耐PCT性）試験基板を $121^\circ\text{C}$ 、2気圧の水中で96時間放置後、外観に異常がないか確認した後、セロテープ（R）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0063】（耐熱衝撃性）試験片を、 $-55^\circ\text{C}/30$ 分、 $125^\circ\text{C}/30$ 分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

○・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0064】

19

20

注	4	5
樹脂溶液		
E-1	51.80	
E-2		51.80
架橋剤 (G)		
DPCA *1	3.38	
HX-220 *2		3.38
光重合開始剤 (F)		
イルガキュア-907 *3	4.50	4.50
DDTX-S *4	0.45	0.45
硬化成分 (H)		
YX-4000 *5	17.62	17.62
エポキシ樹脂硬化促進剤		
メラミン	1.00	1.00
充填剤		
硫酸バリウム	15.15	15.15
着色剤		
フタロシアニンブルー	0.45	0.45
添加剤		
BYK-354 *6	0.39	0.39
KS-66 *7	0.39	0.39
溶剤		
CA *8	4.87	4.87

## 【0065】注

- \*1 日本化薬製 : ε-カプロラクトン変性ジペン  
タエリスリトールヘキサアクリレート
- \*2 日本化薬製 : ε-カプロラクトン変性ヒドロ  
キシビパリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート
- \*3 Vantico製 : 2-メチルー(4-(メチルチ  
オ)フェニル)-2-モルホリノー-1-プロパン
- \*4 日本化薬製 : 2, 4-ジエチルチオキサント  
ン
- \*5 JDR製 : 2官能ビキシレノール型エポキ  
シ樹脂
- \*6 ビックケミー製: レベリング剤
- \*7 信越化学製 : 消泡剤
- \*8 カルビトールアセテート

## 【0066】表2

実施例	4	5
評価項目		
タック性	○	○
現像性	○	○
解像性	○	○
光感度	12	11
表面光沢	○	○
基板そり	○	△
屈曲性	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	4H	5H
耐溶剤性	○	○

耐酸性	○	○
耐熱性	○	○
耐金メッキ性	○	○
耐PCT性	○	○
耐熱衝撃性	○	○

## 【0067】実施例6

- 30 実施例3で得られた樹脂溶液 (E-3) 54.44 g、  
架橋剤 (G) として、HX-220 (商品名: 日本化薬  
製2官能アクリレート樹脂) 3.54 g、光重合開始剤  
(F) として、イルガキュア-907 (商品名: バンテ  
ィコ製光重合開始剤) を4.72 g及びカヤキュア-D  
DTX-S (商品名: 日本化薬製光重合開始剤) を0.  
47 g、硬化成分 (H) としてYX-8000 (商品  
名: ジャパンエポキシレジン製2官能水素化ビスフェノ  
ール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量: 202.06  
g/当量) を14.83 g、熱硬化触媒としてメラミン
- 40 を1.05 g及び濃度調整溶媒としてメチルエチルケト  
ンを20.95 g加え、ビーズミルにて混練し均一に分  
散させ本発明の感光性樹脂組成物を得た。

【0068】得られた組成物をロールコート法により、  
支持フィルムとなるポリエチレンテレフタレートフィル  
ムに均一に塗布し、温度70℃の熱風乾燥炉を通過さ  
せ、厚さ30μmの樹脂層を形成した後、この樹脂層上  
に保護フィルムとなるポリエチレンフィルムを貼り付  
け、ドライフィルムを得た。得られたドライフィルムを  
ポリイミドプリント基板 (銅回路厚: 12μm・ポリイ  
ミドフィルム厚: 25μm) に、温度80℃の加熱ロー

ルを用いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板全面に貼り付けた。

【0069】次いで、光導波路パターンを有するネガマスクを装着した紫外線縮小投影露光装置を用いて、紫外線を照射した（照射量 $500\text{ mJ}/\text{m}^2$ ）。照射後、支持フィルムを樹脂から剥離し、0.25重量%のテトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間現像し、未照射部分を溶解除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を $150^\circ\text{C}$ の熱風乾燥器で30分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物は透明性が良好で $50\text{ }\mu\text{m}$ のパターンが解像されていた。

【0070】上記の結果から明らかなように、本発明のポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物

は、タック性も無く、高感度であり、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にその少ないプリント基板用感光性樹脂組成物である。

【0071】

【発明の効果】本発明のポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物は、紫外線により露光硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、耐金メッキ性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用感光性樹脂組成物及び光導波路形成用感光性樹脂組成物に適している。